ZUSAMMENFASSENDE BEARBEITUNGEN.

Drei Vorträge über Diffusion, Brownsche Molekularbewegung und Koagulation von Kolloidteilchen.

Von M. v. Smoluchowski.

I. Diffusion im unbegrenzten Raum.

1. Einleitung.

In den nachstehenden drei Vorträgen[1]) soll eine Übersicht über einige neuere theoretische Untersuchungen gegeben werden, in welchen ich versucht habe, den inneren Mechanismus der Diffusion und einiger damit zusammenhängender Molekularphänoneme klarzustellen, indem ich einige Gedanken näher ausgeführt habe, welche in einem vor drei Jahren hier in Göttingen gehaltenen Vortrag[2]) kurz angedeutet waren. Einerseits besitzt dieses Thema eine besondere Bedeutung infolge seiner Anwendung auf die Physik der Kolloide, in welcher diese Erscheinungen eine grundlegende Rolle spielen — einen charakteristischen, hierher gehörigen Fall, den Koagulationsprozeß, werden wir später noch eingehender zu betrachten haben — andererseits sollte es meiner Ansicht nach in der theoretischen Physik die Stellung eines Schulbeispiels einnehmen, an welchem man die relative Berechtigung und Tragweite der thermodynamisch-makroskopischen Betrachtungsweise und der mikroskopisch-molekularen Analyse in allen Einzelheiten und in relativ einfacher Weise vergleichen kann, wobei sich überdies fast jeder Schritt durch direkte experimentelle Erfahrung illustrieren und kontrollieren läßt.

Es liegt das daran, daß uns ein und dieselbe Erscheinung, je nach dem von uns eingenommenen Standpunkt, in dreifach verschiedener Weise entgegentritt: makroskopisch betrachtet heißt sie „Diffusion", mikroskopisch entweder „Brownsche Molekularbewegung", falls man nämlich die Lebensgeschichte eines individuellen materiellen Teilchens verfolgt, oder aber „Konzentrationsschwankung", falls man ein bestimmtes Volumelement im Auge behält und die zeitliche Änderung der Anzahl der jeweilig darinnen befindlichen Teilchen notiert. Natürlich muß zwischen diesen verschiedenen Erscheinungsformen ein innerer Zusammenhang bestehen, und die theoretische Untersuchung dieses Zusammenhangs, sowie die nähere Bestimmung der Gültigkeitsgrenzen der üblichen Diffusionstheorie soll unsere erste Aufgabe bilden, während wir später zu einigen darauf beruhenden Anwendungen übergehen wollen, welche einen mehr konkreten, dem experimentellen Gebiet näherstehenden Charakter besitzen.

1) Veranstaltet durch die Wolfskehlstiftung zu Göttingen, 20—22. Juni 1916.

2) Vgl. Vorträge üb. kinetische Theorie d. Materie u. Elektrizität, Leipzig 1914, S. 89 (diese Zeitschr. **14**, 261, 1913).

2. Brownsche Molekularbewegung.

Auf die Gefahr hin, genügend Bekanntes zu wiederholen, muß ich vorerst einige Worte über Brownsche Molekularbewegung[1]) vorausschicken. Der eigentliche innere Mechanismus derselben ist zweifellos äußerst kompliziert, viel komplizierter als unsere mathematische Formelsprache es ausdrücken kann, aber einem eigentümlichen und für diese Untersuchungen sehr vorteilhaften Umstand haben wir es zu verdanken, daß diese Komplikationen und überhaupt die Einzelheiten der Teilchenbewegung auf die Gestalt der praktisch wichtigen Endformel ohne irgendwelchen Einfluß sind. Diese Formel, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, daß ein von der Abszisse x_0 anfänglich ausgehendes Teilchen zur Zeit t in den Abzissenbereich $x \cdots\cdots x + dx$ gelangt sei:

$$W(x)dx = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4Dt}} dx \qquad (1)$$

gilt dabei nicht nur für Kolloid-Teilchen, welche in einer Flüssigkeit enthalten sind, sondern ebenso auch für irgendein Molekül eines gasförmigen oder flüssigen Mediums, vorausgesetzt, daß sie für Zeiten oberhalb einer gewissen unteren Grenze der Größenordnung angewendet wird (nämlich solche die erheblich länger sind, als die durchschnittliche Zeitdauer der annähernd geradlinigen Bewegung des Moleküls, bzw. Teilchens).

Man kann diese Formel beispielsweise aus der Annahme ableiten, daß die Bewegung des Teilchens fortwährend mit konstanter Geschwindigkeit C vor sich gehe, aber jedesmal nach Zurücklegung einer geradlinigen Wegstrecke λ eine plötzliche Richtungsänderung erleide, so daß das Teilchen in einem jeden solchen Punkte, unabhängig von der vorhergehenden Richtung, mit gleicher Wahrscheinlichkeit irgend-

1) Zusammenfassende Bearbeitungen und Literatur betreffs dieser und verwandter Erscheinungen: G. L. de Haas-Lorentz, Die Brownsche Bewegung, Braunschweig 1913; The Svedberg, Die Existenz d. Moleküle, Leipzig 1912; Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **10**, 467, 1913; J. Perrins Bericht in den Rapports Solvay (La théorie du rayonnement etc., Paris 1912; Die Theorie d. Strahlung u. d. Quanten, herausgeg. v. A. Eucken, Leipzig, 1914); J. Perrin, Die Atome, Leipzig 1914; M. v. Smoluchowski, diese Zeitschr. **13**, 1069, 1912.

eine Richtung des Raumes einschlage. Wie sich nämlich nachweisen läßt[1]), beträgt in diesem Falle die Wahrscheinlichkeit für Erreichung einer Abszisse $x \cdots x + dx$ nach Zurücklegung der n ten Wegstrecke:

$$W_n(x)\,dx = \frac{dx}{\pi}\int_0^\infty \left(\frac{\sin q\lambda}{q\lambda}\right)^n \cos q(x-\alpha)\,dq$$

was für große Zahlen n übergeht in:

$$W_n(x)\,dx = \sqrt{\frac{3}{2n\lambda^2\pi}}\, e^{-\frac{3}{n\lambda^2}(x-x_0)^2}.$$

Berücksichtigt man, daß $n = \frac{Ct}{\lambda}$ ist, so gibt dies die Formel (1) wenn der Koeffizient $\frac{C\lambda}{6}$ mit D bezeichnet wird.

In der Gastheorie sind wir seit Clausius gewohnt, auch die Verschiedenheiten in der Länge der geradlinigen Wegstücke in Rechnung zu ziehen, indem wir für die Wahrscheinlichkeit einer geradlinigen freien Wegstrecke r das Verteilungsgesetz annehmen:

$$W(r)\,dr = \frac{e^{-r/\lambda}}{\lambda}\,dr,$$

wo λ die sog. mittlere freie Weglänge ist. Auch unter dieser Annahme berechnen wir für den Fall, daß die aus Zurücklegung sehr vieler freier Wegstücke resultierende Verschiebung des Moleküls betrachtet wird, dasselbe Wahrscheinlichkeitsgesetz (1), nur mit dem Unterschiede, daß nun der Koeffizient $\frac{C\lambda}{3} = D$ zu setzen ist.

Aber dieselbe Formel (1) läßt sich auch unter der Annahme ableiten, daß für die Verteilung der Länge der freien Wegstücke nicht die Formel (2), sondern irgendeine andere, durch eine stetige Funktion von r ausdrückbare, gilt. Und zweifellos wird sie auch unter der weit allgemeineren Annahme gültig bleiben, daß eine gewisse „Wahrscheinlichkeits-Koppelung" in bezug auf Richtung und Größe der aufeinanderfolgenden Wegstücke besteht[2]).

1) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **10**, 73, 1880; M. v. Smoluchowski, Bull. Acad. Cracovie 1906, S. 203. In ähnlicher Weise läßt sich das einst (Nature 1905) von K. Pearson aufgeworfene zweidimensionale Problem des Irrwanderns („random walk") behandeln.

2) Es hat namentlich Jeans darauf hingewiesen, daß bei Zusammenstößen zwischen Gasmolekülen eine Tendenz zur Beibehaltung der ursprünglichen Bewegungsrichtung besteht. Diese „Persistenz" der Bewegungsrichtung, welcher ich in meiner ersten Arbeit über Brownsche Bewegung (Ann. d. Phys. **21**, 756, 1906) durch eine einfache geometrische Konstruktion näherungsweise Rechnung getragen habe, tritt bei der Bewegung eines Kolloidteilchens wegen dessen großer Masse in weit erhöhtem Grade auf.

Nachdem nun alle diese speziellen Voraussetzungen zu demselben Resultate führen, — abgesehen natürlich von dem Zusammenhang zwischen dem Wert des Koeffizienten D und den betreffenden molekularen Bestimmungsstücken — ist es für diesbezügliche Rechnungen, wo nur die resultierende Bewegung, ohne Rücksicht auf die Details des Mechanismus, in Frage kommt, am praktischsten, wenn man hierfür das einfachst mögliche Modell benützt. Dieses besteht darin, daß man sich für jede der drei Bewegungskomponenten vorstellt, das Teilchen erleide in gleichen Zeitintervallen τ gleich große Verschiebungen δ, welche jedesmal ebenso wahrscheinlich positives wie negatives Zeichen haben können.

Die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß das Teilchen nach m-Zeitintervallen eine resultierende Verschiebung von n-Wegstücken, im positiven oder negativen Sinne, erlangt habe, lassen sich dann sukzessive ermitteln und in das nachfolgende Schema einordnen:

$n=$	-3	-2	-1	0	$+1$	$+2$	$+3$	$+4$	$+5$
$m=0$				1					
1			$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$				
2		$\frac{1}{4}$		$\frac{2}{4}$		$\frac{1}{4}$			
3	$\frac{1}{8}$		$\frac{3}{8}$		$\frac{3}{8}$		$\frac{1}{8}$		
4		$\frac{4}{16}$		$\frac{6}{16}$		$\frac{4}{16}$		$\frac{1}{16}$	
5	$\frac{5}{32}$		$\frac{10}{32}$		$\frac{10}{32}$		$\frac{5}{32}$		$\frac{1}{32}$
6		$\frac{15}{64}$		$\frac{20}{64}$		$\frac{15}{64}$		$\frac{6}{64}$	

Es zeigt sich also, daß die Zähler mit den Binomialkoeffizenten, die Nenner mit den n ten Potenzen von 2 identisch sind. Somit beträgt die Wahrscheinlichkeit eines positiven oder negativen Überschusses von m Einheiten:

$$W(m) = \left(\frac{1}{2}\right)^m \binom{m}{\frac{m-n}{2}} \qquad (2)$$

woraus sich mit Benutzung der Stirlingschen Näherungsformel für große Zahlen n, m und für einen kleinen Wert des Verhältnisses $\frac{n}{m}$ wiederum die Formel (1) ergibt, wenn die Beziehungen $m = \frac{t}{\tau}$ und $n = \frac{x}{\delta}$ eingeführt und der Wert $\frac{\delta^2}{2\tau} = D$ gesetzt wird.

Auf dieses einfache mathematische Modell der Brownschen Bewegung werden wir uns noch

später, anläßlich einer etwas schwierigeren Frage berufen. Nur das eine möchte ich bei dieser Gelegenheit bemerken, daß man auch ein dementsprechendes, überaus einfaches mechanisches Modell der Brownschen Bewegung konstruieren kann, nämlich das sogen. Galtonsche Brett, welches seinerzeit von Galton zur Veranschaulichung des Gaußschen Fehlergesetzes verwendet wurde. Es besteht einfach aus einem genügend großen, schwach geneigten Brett, in welches eine große Anzahl regelmäßiger horizontaler Nägelreihen in Wechselstellung eingeschlagen ist:



Wird nun von einem Punkte des oberen Randes eine Kugel über das Brett rollen gelassen (und zwar am besten von solcher Größe, daß sie zwischen den Nägeln eben noch durchschlüpfen kann), so stößt sie auf die Nägel, erleidet infolgedessen beim Durchtritt durch die Reihen derselben unregelmäßig zufällige Ablenkungen nach rechts oder links und führt in bezug auf die Falllinie eine Bewegung aus, welche genau mit der soeben besprochenen Brownschen Bewegung (der X-Komponente) übereinstimmt.

3. Diffusion.

Würde man nun im Galtonschen Apparat eine Schar von Kugeln von demselben Punkte ausgehen lassen, so würden sie sich in passenden Behältern am unteren Rande des Brettes in Quantitäten ansammeln, welche gerade der Laplaceschen Glockenkurve (1) entsprechen. Was geschieht aber, wenn man die Kugeln (eventuell von verschiedener Farbe) nach einem gewissen Dichtigkeitsgesetz $n = \varphi(x)$ verteilt, von verschiedenen Punkten des oberen Randes ausgehen läßt? Das gibt genau jene Erscheinung, die man kurz Diffusion nennt, und zwar illustriert uns das die Diffusion in einer Flüssigkeitssäule, deren Konzentration zu Anfang der Zeit gemäß jenem Gesetze verteilt war.

Nehmen wir nämlich an, die Anfangsverteilung der in Betracht kommenden Substanzteilchen sei durch jene Verteilungsfunktion: Anzahl pro Volumeinheit $n = \varphi(x)$, gegeben, so resultiert aus (1) — selbstverständlich unter Voraussetzung der Unabhängigkeit der Teilchen voneinander — für die Verteilung zur Zeit t:

$$n_t = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\xi)\, e^{-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}}\, d\xi, \qquad (3)$$

indem sich die von den verschiedenen Ausgangspunkten stammenden Teilwirkungen einfach überlagern. Dies ist bekanntlich die allgemeine Lösung der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \qquad (4)$$

für den Fall, daß die Anfangsverteilung $\varphi(x)$ in der ganzen Ausdehnung von $-\infty$ bis $+\infty$ gegeben ist, was man auch ohne weiteres durch Ausführung der Differentiation a posteriori verifizieren kann, und der Koeffizient D der Formel (1) erweist sich als identisch mit dem Diffusionskoeffizienten der Formel (3).

Also geht die Diffusion einfach als Resultat der ungestörten Brownschen Bewegungen der einzelnen Teilchen hervor[1]), und es ist ganz falsch, wenn manche Forscher[2]) meinen, daß dabei noch ein spezieller, der Brownschen Bewegung eine Richtung gebender Einfluß, — etwa das osmotische Druckgefälle — tätig sei. Der fiktive, der makroskopischen Auffassungsweise der Diffusion entsprechende Begriff des osmotischen Druckes vertritt die Betrachtung der „verborgenen" Molekularbewegungen und ist mit derselben — soweit die klassischen Diffusionserscheinungen in Betracht kommen — vollkommen äquivalent, darf aber mit ihr nicht verquickt werden. Entweder denke man sich die Substanzteilchen als passiv durch den osmotischen Druck getrieben, ohne die Brownschen Bewegungen zu berücksichtigen, oder aber man ziehe die letzteren in Rechnung, ohne den fiktiven osmotischen Druck einzuführen.

Bemerken wir übrigens noch, daß die charakteristische Eigentümlichkeit der Brownschen Bewegung, welche aus (1) durch einfache Rechnung folgt, — daß nicht die Elongation aus der Anfangslage, sondern das Quadrat derselben proportional mit der Zeit wächst

$$\overline{(x - x_0)^2} = 2Dt \qquad (5)$$

— in dem allgemeinen Ähnlichkeitsgesetz der Diffusion zum Vorschein kommt, wonach Diffusionsprozesse sich bei n maliger Vergrößerung der räumlichen Leardimensionen so abspielen, daß die Zeiten im Verhältnis n^2 vergrößert erscheinen.

Gegen unsere ganze Argumentation ist nun aber ein gewichtiger Einwand zu erheben. Mathematisch stimmt die Formel (1) allerdings mit der sog. Hauptlösung der Diffusionsgleichung (4) überein, welche angibt, in welcher Weise sich eine Substanz zur Zeit t verteilt, die zur Zeit Null im Punkte x_0 angesammelt war, und wenn sie wirklich diese Bedeutung

1) In Einsteins Arbeiten gründete sich eben darauf die Ableitung des Gesetzes für die Brownsche Bewegung.

2) Vgl. L. Cassuto, Der kolloide Zustand der Materie, Leipzig 1913, S. 74.

hätte, wäre die vollständige Äquivalenz der üblichen Diffusionstheorie mit dem Resultat der Brownschen Bewegungen der einzelnen Teilchen erwiesen. In Wirklichkeit ist aber das von x_0 ausgehende Teilchen unteilbar und (1) stellt nur ein Wahrscheinlichkeitsgesetz für seine spätere Lage dar.

Infolgedessen entspricht das Resultat der mathematischen Diffusionstheorie nicht dem Zustand, welcher tatsächlich zur Zeit t herrschen wird, sondern es stellt den Durchschnittswert[1]) der Zustände dar, welche verschiedene, von scheinbar identischen Anfangszuständen ausgehende Systeme in der Zeit t aufweisen würden. Mit anderen Worten: ein jedes individuelle molekulare System wird im Vergleich mit der theoretischen Diffusionsformel gewisse, entweder positive oder negative Divergenzen aufweisen, und die Häufigkeit derselben wird durch Wahrscheinlichkeitsgesetze geregelt sein.

4. Konzentrations-Schwankungen, Größe derselben in verdünnten Lösungen.

Näheren Aufschluß über die Art und Größe dieser zufälligen Abweichungen gibt die Theorie der molekularen Konzentrationsschwankungen, welche man auch als „mikrostatistische Analyse" des Diffusionsvorganges in festgelegten Volumelementen definieren könnte. In voller Allgemeinheit ist diese Art der Analyse noch nicht durchgeführt worden, aber ich glaube, auch das, was man heute darüber aussagen kann, beleuchtet den Mechanismus der Diffusion in sehr charakteristischer Weise, so daß es von Interesse sein dürfte, diese theoretischen Untersuchungen etwas eingehender zu behandeln.

In der Theorie der Konzentrationsschwankungen handelt es sich um zweierlei Probleme, einerseits um die wahrscheinliche Größe der momentanen Abweichung der Konzentration in einem gewissen Volumelement vom durchschnittlichen Zustand, andererseits um die zeitliche Veränderlichkeit jener Abweichungen oder, wie man kurz sagen kann, um die Schwankungsgröße und die Schwankungsgeschwindigkeit.

Was die Größe der Konzentrations-Schwankungen anbelangt, so lassen sich die betreffenden Formeln in sehr einfacher Weise mittels direkter Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen für den Fall entwickeln, wo es sich um den normalen, im Laufe langer Zeit sich einstellenden Gleichgewichtszustand eines idealen Gases oder einer verdünnten Lösung handelt, deren Teilchen aufeinander keine merklichen Kräfte ausüben[1]). Meine diesbezügliche, recht kurz gefaßte Ableitung ist später von Lorenz und Eitel in sehr ausführlicher und verständlicher Form wiedergegeben worden; derselbe Gedankengang hat anläßlich der Entdeckung der radioaktiven Schwankungen (Schweidler, Bateman, Rutherford u. Geiger, Marsden u. Barratt u. a.) aufs neue Anwendung gefunden, analoge Entwickelungen lassen sich aber schon weit früher in wahrscheinlichkeits-theoretischen Untersuchungen auffinden, so daß ich heute auf Einzelheiten dieser bereits genügend bekannten Erwägungen nicht einzugehen brauche, und mich darauf beschränken kann, die Endresultate anzuführen.

Nehmen wir an, das in Betracht gezogene Volum v bilde einen Teil eines weit größeren Volums, in welchem sich das Diffusionsgleichgewicht hergestellt hat, und bezeichnen wir mit ν die Anzahl der Substanzteilchen, welche bei gleichmäßiger Verteilung auf das betrachtete Volum v entfallen würde. Wird nun die Anzahl der augenblicklich in v befindlichen Teilchen systematisch — beispielsweise in gleichen Zeitintervallen — notiert, so muß sich zeigen, daß die relative Häufigkeit jeder Zahl n innerhalb langer Zeiträume gegeben ist durch die Formel:

$$W(n) = \frac{e^{-\nu} \nu^n}{n!}. \tag{6}$$

So führte beispielsweise Svedberg[2]) mittels ultramikroskopischer Beobachtung der Teilchen einer kolloiden Goldlösung eine Reihe von 518 Zählungen, und zwar in Intervallen von $^1/_{23}$ Minute aus, deren Resultate eine Zahlenreihe angibt, auf welche wir uns weiterhin noch werden berufen müssen:

12000 2001 324 123 102 1111 3 1125 1110 23313

usw.

In dem betrachteten, optisch abgegrenzten Volumteil der Lösung befanden sich also, unregelmäßig abwechselnd, $n = 0, 1, 2, \ldots$ Teilchen, und zwar ist die empirische Häufigkeit dieser Zahlen durch die Werte k der nebenstehenden Tabelle gegeben, während die Formel (6) die Werte k_{ber} erfordern würde — was jedenfalls als eine für ein Wahrscheinlichkeitsgesetz ausreichende Bestätigung angesehen werden darf:

1) Welcher auch mit dem wahrscheinlichsten Zustand identisch sein dürfte.

1) M. v. Smoluchowski, Boltzmann-Festschrift 1904, S. 626; Bull. Acad. Cracovie 1907, S. 1057; Ann. d. Phys. **25**, 205, 1908; R. Lorenz u. W. Eitel, Zeitschr. f. phys. Chem. **87**, 293, 434, 1914. Vgl. L. Bortkiewicz, Die radioaktive Strahlung, Berlin 1913.

2) Th. Svedberg, Zeitschr. f. phys. Chem. **77**, 147, 1911.

k	0	1	2	3	4	5	6	7
k	112	168	130	69	32	5	1	1
k_{ber}	109,9	170,4	132,0	68,2	26,4	8,2	2,1	0,5

Analoge Messungsreihen[1]) mit demselben Resultate sind übrigens auch von B. Iljin, R. Costantin, R. Lorenz u. W. Eitel und neuerdings von A. Westgren erhalten worden.

Treten Abweichungen von dem Wahrscheinlichkeitsgesetz (6) auf, so beweisen sie die Existenz von Anziehungs- oder Abstoßungskräften zwischen den Teilchen, und eine dementsprechend modifizierte Theorie ermöglicht es, auf dieser Grundlage die entsprechenden Änderungen der Gesetze des osmotischen Druckes zu bestimmen, welche bei derartigen Lösungen natürlich keinerlei direkter Messung zugänglich sind. Tatsächlich haben sich solche Abweichungen bei äußerst konzentrierten Gummigutt-Lösungen herausgestellt, in denen die Volumkonzentration mehr als $\frac{1}{100}$ beträgt, aber außer in solchen Ausnahmsfällen ist heute Gleichung (6) für Kolloidteilchen als genau gültig anzusehen, und sind jetzt auch gewisse, früher von Svedberg und Westgren vermutete Divergenzen, insbesondere durch eine von Westgren unlängst hier bei Professor Zsigmondy ausgeführte Arbeit, vollständig aufgeklärt worden. Auf diesen, für die Kolloidforschung äußerst wichtigen Gegenstand werden wir später noch zurückkommen, einstweilen wollen wir voraussetzen, daß wir uns auf solche Fälle der Diffusion beschränken, wo die gegenseitige Einwirkung der Teilchen infolge wechselseitiger Kräfte überhaupt zu vernachlässigen ist, mit anderen Worten: wir nehmen an, es handle sich um relativ verdünnte Lösungen.

Als Maß der Größe der Konzentrationsschwankungen hatte ich anfangs den durchschnittlichen Absolutwert der Schwankungen verwendet. Bezeichnen wir mit δ die Verdichtung $\delta = \frac{n-\nu}{\nu}$, so erhält man aus (6) für den durchschnittlichen Absolutwert derselben:

$$\overline{|\delta|} = \frac{2\nu^k e^{-\nu}}{k!} \tag{7}$$

wo k die größte ganze Zahl bedeutet, welche gleich oder kleiner als die Normalzahl ν ist. Rechnerisch einfacher ist es, anstatt dessen den Betrag der „mittleren" Schwankung zu nehmen, für welche man aus Formel (6) findet:

$$\sqrt{\overline{\delta^2}} = \frac{1}{\sqrt{\nu}}. \tag{8}$$

So resultiert im obigen Beispiele aus der Beobachtungsreihe: $\sqrt{\overline{\delta^2}} = 0{,}798$, während andererseits $\frac{1}{\sqrt{\nu}} = 0{,}803$ ist.

Der algebraische Durchschnittsbetrag der Schwankung ist dagegen selbstverständlich gleich Null.

Von Wichtigkeit ist nun folgender Umstand: die Größe der Schwankungen hängt laut (6) ausschließlich von der durchschnittlichen Teilchenzahl ν ab; die Gestalt und Größe des betreffenden Volums, die Art der in Betracht kommenden Teilchen, die Natur des flüssigen Mediums, welches als Suspensionsmittel dient, die Temperatur usw. — all dies ist für die Größe der Schwankungen, natürlich unter Voraussetzung genügend langer Beobachtungszeit, vollständig gleichgültig, und zwar hängt dies damit zusammen, daß die in Rede stehende Erscheinung sich als spezieller Fall der allgemeinen Molekularschwankungen auffassen läßt, für welche gemäß der statistischen Mechanik ein ganz allgemeines, vom speziellen Mechanismus des Systems unabhängiges Verteilungsgesetz existiert.

5. Geschwindigkeit der Konzentrationsschwankungen.

Dagegen sind alle oben erwähnten Umstände ganz wesentlich bestimmend für die zeitliche Veränderlichkeit der Schwankungen. Die Berechnung dieser Größe, oder wie man auch sagen kann, der Schwankungsgeschwindigkeit, ist bei jeder Art Schwankungen ein wesentlich schwierigeres Problem als jene der Schwankungsgröße, und bis jetzt war überhaupt nur ein einziger Fall bekannt, welcher — allerdings als Fall „astatischen" Gleichgewichts in denkbar vereinfachter Form — sich hier einreihen läßt: die schon besprochene Brownsche Bewegungsformel (1), nebst einer gewissen Verallgemeinerung derselben, von welcher später[1]) die Rede sein wird; die Konzentrationsschwankungen sind das zweite Beispiel, wo sich die Berechnung ausführen ließ[2]).

Wenn wir uns den Mechanismus dieser Erscheinung vor Augen halten, so ist klar, daß die eigentliche Ursache der Veränderlichkeit der

1) B. Iljin, Zeitschr. f. phys. Chem. **83**, 592, 1913; R. Lorenz u. W. Eitel, Zeitschr. f. anorgan. Chem. **87**, 357, 1914; R. Costantin, C. R. **158**, 1341, 1914; A. Westgren, Arkiv f. Mat. Svensk. Vet. Akad. **11**, Nr. 8, 1916.

1) Vgl. II. Vortrag, 5. Abschn.

2) M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. **123**, 2381, 1915; diese Zeitschr. **16**, 321, 1915.

Konzentrationsschwankungen auf der Brownschen Bewegung beruht, und daß alle Umstände, welche dieselbe verlangsamen, wie Zähigkeitszunahme, Temperaturabnahme, auch jene Schwankungsgeschwindigkeit herabsetzen müssen, wie dies tatsächlich von Svedberg bemerkt wurde.

Um nun zu quantitativen Berechnungen zu gelangen, wollen wir uns folgende Aufgabe stellen: das betrachtete Volum v bilde einen Teil des relativ äußerst großen Volums V, so daß bei gleichförmiger Verteilung der in Betracht kommenden Substanzteilchen (Moleküle oder Kolloidteilchen) die Anzahl ν auf v entfallen würde. Falls sich nun tatsächlich n-Teilchen zur Zeit $t=0$ in v aufhalten, wie groß ist dann die Wahrscheinlichkeit $W_n(+k)$, daß eine Zunahme um k stattfinde, daß also im Zeitpunkte t die Teilchenzahl $(n+k)$ betrage?

Die Beantwortung dieser Frage stützt sich auf zwei Tatsachen: 1. daß die Bewegungen der einzelnen Teilchen voneinander unabhängig erfolgen, 2. daß für jedes derselben alle Lagen im Raume v gleich wahrscheinlich sind. Man hat dann zuerst die Wahrscheinlichkeit P zu bestimmen, daß ein einziges, ursprünglich irgendwo in v befindliches Teilchen nach Ablauf der Zeit t sich außerhalb jenes Raumes befinde. Ist diese bekannt, so gehen wir weiter:

Wenn sich nicht nur ein einziges, sondern n-Teilchen anfangs in v befinden, so beträgt die Wahrscheinlichkeit, daß irgendwelche i darunter ausgetreten, die übrigen $(n-i)$ aber in v verblieben seien:

$$A_i = \binom{n}{i} P^i (1-P)^{n-i} \tag{9}$$

Falls man aber die anfängliche Zahl n unbestimmt läßt und die Wahrscheinlichkeit $W(n)$ der verschiedenen Zahlen n gemäß der Formel (6) berücksichtigt, erhält man als allgemeine Wahrscheinlichkeit des Austrittes von m-Teilchen:

$$\overline{A}_m = \sum_{n=m}^{\infty} W(n)\, A_m = e^{-\nu P} \frac{(\nu P)^m}{m!} = E_m. \tag{10}$$

Dieselbe Größe muß nämlich auch die allgemeine Wahrscheinlichkeit E_m des Eintrittes von m-Teilchen bestimmen, da im stationären Zustand der Austritt und Eintritt gleichberechtigte Ereignisse sind.

Damit sind die Faktoren gegeben, aus denen sich die gesuchte Größe $W_n(+k)$ zusammensetzt. Denn eine Vermehrung der ursprünglichen Teilchenzahl n auf $(n+k)$ kann entweder dadurch zustandekommen, daß gar kein Teilchen austritt und gleichzeitig k neu eintreten, oder daß 1 Teilchen austritt und gleichzeitig $k+1$ neu eintreten, oder daß 2 Teilchen austreten und gleichzeitig $k+2$ neu eintreten usw.

Somit ist mit Berücksichtigung aller Kombinationen:

$$W_n(+k) = \sum_{i=0}^{i=n} A_i E_{i+k}$$

$$= e^{-\nu P} \sum_{m=0}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m+k}}{(m+k)!} \tag{11}$$

und in analoger Weise ist die Wahrscheinlichkeit für eine Verminderung der ursprünglichen Anzahl n um k Einheiten:

$$W_n(-k) = e^{-\nu P} \sum_{m=k}^{m=n} \binom{n}{m} (1-P)^{n-m} P^m \frac{(\nu P)^{m-k}}{(m-k)!} \tag{12}$$

Aus diesen komplizierten Formeln lassen sich mittels verwickelter Summationen merkwürdigerweise recht einfache Resultate für die durchschnittliche Änderung der Teilchenzahl ableiten, welche in der Zeit t eintritt, wenn die Anfangszahl n beträgt:

$$\overline{\Delta_n} = \overline{k} = (\nu - n) P \tag{13}$$

sowie für das allgemeine Änderungsquadrat bei unbestimmter Anfangszahl:

$$\overline{\Delta^2} = \overline{k^2} = 2 \nu P. \tag{14}$$

Um die Bedeutung dieser Formeln zu würdigen, müssen wir noch zur Berechnung des Ausdruckes P zurückkehren, welcher dem vorher Gesagten zufolge die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein anfangs irgendwo innerhalb des Volums v befindliches Teilchen sich nach Ablauf des Intervalles t außerhalb v befinde. Man erhält somit P durch einfache Anwendung der Formel (1) für die voneinander unabhängigen Verschiebungen in XYZ, welche infolge der Brownschen Bewegung eintreten:

$$P = \frac{1}{v} \frac{1}{[2\sqrt{\pi D t}]^3} \int dv \int e^{-\frac{(x-X)^2+(y-Y)^2+(z-Z)^2}{4Dt}} dV$$

$$= \frac{1}{v[2\sqrt{\pi D t}]^3} \int\int e^{-\frac{r^2}{4Dt}} dv\, dV, \tag{15}$$

worin r den Abstand eines Punktes innerhalb v von einem Punkte des äußeren Raumes $(V-v)$ bedeutet, und die erste Integration über den inneren, die zweite über den äußeren Raum zu erstrecken ist.

Ich habe die Rechnung für zwei Spezialfälle ausgeführt, nämlich den von Svedberg verwirklichten Fall, wo es sich um eine von kräftigem Licht durchstrahlte, dünne, planparallele Schicht innerhalb eines größeren Flüssigkeits-

volums handelte[1]), sowie eine später von Westgren verwendete Anordnung, wo die Verhältnisse in einer zylindrischen Scheibe innerhalb zweier fester Deckgläser beobachtet wurden.

Im ersteren Fall gilt die Formel:

$$P = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_\beta^\infty e^{-y^2} dy + \frac{1}{\beta \sqrt{\pi}} \left[1 - e^{-\beta^2} \right], \quad (16)$$

wo β ein mit der Dicke der Schicht h zusammenhängender Ausdruck ist: $\beta = \frac{h}{2\sqrt{Dt}}$.

Für den Fall eines zylindrischen Volums läßt sich P durch die Zylinderfunktionen mit imaginärem Argument: $I_n(t) = i^{-n} J_n(it)$ ausdrücken, und zwar gilt:

$$P = e^{-2\alpha} [I_0(2\alpha) + I_1(2\alpha)], \quad (17)$$

wenn α eine vom Zylinderradius a abhängige Größe: $\alpha = \frac{a^2}{4Dt}$ bedeutet.

Mehr als die Ausrechnung von P interessiert uns aber jetzt dessen eigentliche Bedeutung. Wenn man sich nämlich die Definitionsformel (15) vergegenwärtigt, sieht man, daß sich P auffassen läßt[2]) als derjenige Bruchteil einer anfänglich den Raum v gleichmäßig erfüllenden Substanz, welcher in der Zeit t über dessen Grenzflächen hinausdiffundieren würde, falls der äußere Raum anfangs von jener Substanz völlig leer wäre.

Nun zur Formel (13) zurückkehrend, überzeugen wir uns, daß somit die durchschnittliche Änderung der Teilchenzahl im Raume v in vollständiger Übereinstimmung mit der üblichen makroskopischen Diffusionstheorie erfolgt, welche eben jene Formeln (13) (15) hierfür ergeben müßten. Das ist ein Resultat, auf welches wir uns später noch berufen werden.

Dagegen stellt die in gewissem Sinne zur Formel (5) analoge Formel (14) gerade die Divergenz zwischen dem wirklichen molekularen Verhalten und der makroskopischen, mit Durchschnittswerten operierenden Betrachtungsweise in klares Licht. Ihr zufolge hängt also das durchschnittliche Quadrat der im Zeitraume t eintretenden Änderung der Teilchenzahl, welches man als allgemeines Maß der Veränderlichkeit derselben betrachten kann, von zwei Faktoren ab, der normalmäßig auf das betreffende Volum entfallenden Teilchenzahl ν und dem Diffusionsfaktor P, welcher außer von der Gestalt und Größe des Raumes v vom Diffusionskoeffizienten D und insbesondere auch von der Länge des Zeitintervalles t zwischen zwei sukzessiven Beobachtungen abhängt.

Im Grenzfall äußerst langer Zeitintervalle wird P gleich Eins, also $\lim_{\infty} \overline{\Delta^2} = 2\nu$, was auch von vornherein zu erwarten ist, da die Zustände innerhalb langer Zeiträume voneinander unabhängig werden, also einzeln nach Maßgabe des Zufallsgesetzes (6) berechnet werden können; für die Differenz je zweier aufeinanderfolgender Zahlen n_1, n_2 gilt nämlich infolgedessen:

$$(n_1 - n_2)^2 = (n_1 - \nu)^2 + (n_2 - \nu)^2 - 2(n_1 - \nu)(n_2 - \nu)$$

und durch Mittelbildung ergibt sich gemäß (8) jenes Resultat:

$$\overline{\Delta^2} = \overline{(n_1 - n_2)^2} = \overline{(n_1 - \nu)^2} + \overline{(n_2 - \nu)^2} = 2\nu.$$

Im allgemeinen besteht jedoch eine gewisse Wahrscheinlichkeitsnachwirkung des vorhergegangenen Zustandes, d. h. es ist wahrscheinlich, daß die nachfolgende Zahl von der vorhergehenden weniger verschieden sein wird als der Mittelwert ν, und zwar wird der Unterschied desto geringer, je kürzer das betreffende Zeitintervall ist. Im Grenzfall unendlich kurzer Zeitintervalle t wird natürlich auch das Veränderlichkeitsmaß $\overline{\Delta^2}$ gleich Null.

Um nun unsere Gleichungen (13) (14) an der von Svedberg angegebenen Zahlenreihe zu prüfen, kann man aus derselben den durchschnittlichen Quadratwert $\overline{\Delta^2}$ der Differenzen je zweier aufeinanderfolgender Zahlen ermitteln: $\overline{\Delta^2} = 2{,}25$, was laut Gleichung (14) mit Rücksicht auf die Normalzahl $\nu = 1{,}55$ einen Wert $P = 0{,}726$ ergibt. Untersucht man nun, von was für Zahlen m jedesmal eine gewisse Zahl n gefolgt wird, so kann man die durchschnittliche Änderung $\overline{m - n} = \Delta_n$, welche nach einer vorgegebenen Zahl n eintritt, empirisch ermitteln. Verglichen mit den theoretischen Werten der Formel (13), welche sich mit Hilfe jenes P-Wertes berechnen lassen, gibt dies folgendes Bild:

n	0	1	2	3	4	5
Δ_n gef.	+1,03	+0,45	−0,26	−1,18	−1,69	−2,80
Δ_n ber.	+1,12	+0,40	−0,33	−1,05	−1,78	−2,50

Wir sehen also, wie die scheinbar ganz regellose Svedbergsche Zahlenreihe (S. 560) doch bei entsprechender Mittelbildung das ausgleichende Walten der Diffusion klar zum Aus-

1) Dieselbe Formel gilt für eine experimentell geeignetere Anordnung, welche Westgren (Arkiv f. Mat. Svensk. Vet. Ak. 11 Nr. 14, 1916) benützt hat, wo ein Streifen eines zwischen Deckgläsern eingeschlossenen Präparates beobachtet wird. Eine Reihenentwickelung der betreffenden Formeln: M. v. Smoluchowski, Koll. Zeitschr. **18**, 48, 1916.

2) Vgl. z. B. Riemann-Weber, Partielle Differentialgleichungen, II § 50 (10).

drucke bringt und zeigt, daß die durchschnittlichen Konzentrationsänderungen ganz in Übereinstimmung mit der klassischen Diffusionstheorie vor sich gehen, selbst wenn sich die unregelmäßigen molekularen Schwankungen darüber in weit überragender Weise superponieren.

Auch läßt sich der experimentelle P-Wert mit dem theoretischen (16) vergleichen, wenn die Dimensionen des beobachteten Raumes und der Teilchen genau bekannt sind, da sich dann D mit Hilfe der später zu besprechenden Formel: $D = \frac{HT}{N} \frac{1}{6\pi\mu a}$ berechnen läßt. Im obigen Falle ergab dies den theoretischen Wert $P = 0{,}86$, doch ist die weniger gute Übereinstimmung zweifellos auf die Ungenauigkeit jener Bestimmungsstücke (insbesondere der Schichtdicke h) zurückzuführen, deren Messung in jenen Versuchen keine spezielle Aufmerksamkeit gewidmet wurde. Dagegen hat Westgren unlängst mittels einer ganzen Reihe sehr präziser, speziell ad hoc ausgeführter Messungen[1]) eine weitgehende Bestätigung der Formeln (14, 16) erbracht (und zwar unter Variation von h, ν und t). Die betreffenden P-Werte stimmten in 30 Messungsreihen mit den theoretischen durchschnittlich bis auf ± 4 Prozent überein.

Übrigens habe ich die experimentelle Kontrolle dieser ganzen Theorie noch in weiteren Einzelheiten durchgeführt, indem ich eine Statistik der Gruppen $(n\,m)$ je zweier aufeinanderfolgenden Zahlen entwarf, in welche sich die Svedbergsche Zahlenreihe zerlegen läßt, und dieselbe mit den theoretischen Häufigkeitswerten $H(n, m)$ verglich, welche sich mit Hilfe des oben bestimmten P aus (6) und (11, 12) berechnen lassen:

$$H(n, m) = W(n)\, W_n(m - n). \qquad (18)$$

Es ergab dies eine recht befriedigende Übereinstimmung; dasselbe gilt von einer analogen, aus Westgrens Messungen stammenden Statistik, welche die betreffenden Gesetzmäßigkeiten vielleicht noch besser zum Ausdruck bringt und daher angeführt werden möge; dabei gibt die Tabelle I die gefundenen, Tabelle II die berechneten Häufigkeitszahlen an.

Tabelle I.

m	0	1	2	3	4	5	6	7
$n = 0$	210	126	35	7	0	1		
1	134	281	117	29	1	1		
2	27	138	108	63	16	3		
3	10	20	76	38	24	6	0	
4	2	2	14	22	13	11	3	
5		0	2	10	10	1	2	2
6				1	1	3		
7						2		

Tabelle II.

m	0	1	2	3	4	5	6	7
$n = 0$	221	119	32	6	1			
1	119	262	122	31	5	1		
2	32	122	149	63	15	3		
3	6	31	63	56	22	5	1	
4	1	5	15	22	15	6	2	
5		1	3	5	6	3	1	0
6				1	2	1		
7						0		

Die Bedeutung dieser Rechnungen liegt nun einerseits darin, daß sie den Zusammenhang zwischen Brownscher Bewegung, Diffusion und den Konzentrationsschwankungen klarlegen. Man kann demzufolge aus einer nach der Svedbergschen Methode gewonnenen Statistik der Teilchenzahlen den Diffusionsfaktor P und daraus den Diffusionskoeffizienten D bestimmen, welcher gleichzeitig für die Brownsche Bewegung maßgebend ist, und das ist wohl eine weit einfachere Methode als die unmittelbare Beobachtung der Brownschen Bewegung der einzelnen Teilchen.

Wichtiger scheint mir aber der Umstand, daß dies das erste Beispiel einer Erscheinung ist, an welcher sich der Übergang zwischen dem makroskopisch irreversibeln Stadium und den mikroskopischen Schwankungserscheinungen sowohl theoretisch wie experimentell in allen Details verfolgen läßt. Ich hatte zwar vor drei Jahren ein anderes Beispiel dieser Art angegeben, nämlich die Brownsche Bewegung eines Teilchens, das von einer elastischen Kraft beeinflußt wird, aber jenes hatte einstweilen nur eine ideelle Bedeutung, da diesbezügliche Versuche noch nicht vorliegen, während es sich hier gerade um die als Typus eines irreversibeln Vorgangs geltende Diffusion und um direkt ausführbare und ausgeführte Beobachtungen handelt.

6. Umkehrbarkeit der Diffusion, intermittierende Beobachtung.

Unsere Untersuchung gibt uns somit auch die Mittel an die Hand, die Frage nach der Umkehrbarkeit „irreversibler" Prozesse, oder was dasselbe ist, nach den Gültigkeitsgrenzen des II. Hauptsatzes, welche damals in allgemeinerer Form behandelt wurde, wenigstens in diesem Spezialfalle ganz exakt zu lösen und teilweise auch experimentell zu kontrollieren.

1) A. Westgren, Arkiv f. Mat. Svensk. Vet. Akad. 11 Nr. 14 (1916). Diese Bemerkung sowie die nachstehenden zwei Tabellen sind bei der Niederschrift des Vortrages eingeschaltet worden, während in letzterem die von mir aus Svedbergs Messungen berechneten Tabellen (loc. cit. S. 561) vorgeführt wurden.

Das Boltzmannsche Grundprinzip der Erklärung der Irreversibilität, welches seinerzeit so heftig bekämpft, von Zermelo u. a. geradezu als widersinnig verworfen wurde, wird uns schon durch die Tabelle I, oder noch besser II, klar demonstriert. Wir sehen, daß im Laufe genügend langer Zeiten jeder Zahlenwechsel $(n\ m)$ ebenso häufig vorkommt, wie der umgekehrte Zahlenwechsel $(m\ n)$ — was auch aus den betreffenden Formeln nachzuweisen ist — in Übereinstimmung mit der seinerzeit von Loschmidt erhobenen Forderung der prinzipiellen Umkehrbarkeit aller molekularen Vorgänge.

Andererseits ist aber auch ersichtlich, daß nach einer relativ großen Anfangszahl z. B. 5, 6 oder 7, im nächsten Zeitintervall äußerst wahrscheinlich eine erheblich kleinere Zahl auftritt, daß also bei hoher Anfangskonzentration zuversichtlich ein Ausgleich durch Diffusion zu erwarten ist. Es entspricht das ganz der Boltzmannschen Behauptung, daß die negative Entropiekurve von jedem höheren Wert fast immer sofort nach abwärts gehe[1]). Allerdings wird der abnormale Anfangszustand im Laufe der Zeit infolge der zufälligen Schwankungen wieder einmal erreicht werden, aber bei größerer Abnormalität des Anfangszustandes mag die Wiederkehrzeit so lang sein, daß die Wiederkehr praktisch nicht zu beobachten sein dürfte, so daß der Vorgang irreversibel zu sein scheint.

Um die Sache quantitativ näher zu untersuchen, wollen wir den Begriff der durchschnittlichen Wiederkehrzeit[2]) näher präzisieren. Fassen wir nämlich einen bestimmten Wert n der Teilchenzahl ins Auge, so kann es vorkommen, daß dieser Wert einmal auftritt und sofort von einem anderen Wert m gefolgt wird, oder die Zahl n kann zweimal, dreimal hintereinander auftreten, dann einem m Platz machen usw., wie dies die gebrochene Kurve (a) der Fig. (1) für $n=2$ verdeutlicht.

Bezeichnen wir mit N_k die Anzahl der Fälle des Auftretens der Zahl n, wo dieselbe gerade k mal hintereinander erscheint und andererseits mit M_k die Anzahl der Fälle, welche durch Nichterscheinen der Zahl n in k hintereinander folgenden Intervallen τ charakterisiert sind.

Dann lassen sich die Wahrscheinlichkeitswerte $W(n)$, $W_n(0)$ [vgl. Gleichung (11, 12)], zufolge ihrer Bedeutung als relative Häufigkeitswerte, ausdrücken als:

1) Wogegen Zermelo, scheinbar überzeugend, antwortete, daß eine Kurve nicht in jedem ihrer Punkte ein Maximum haben könne, außer sie ist eine Konstante. Wir kommen auf diesen Gegenstand noch anläßlich eines anderen Beispiels zurück (II. Vortrag, 6. Abschn.). Literatur: Siehe P. u. T. Ehrenfest, Enzyklop. d. math. W. IV, 32.

2) M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. **124**, 339, 1915.

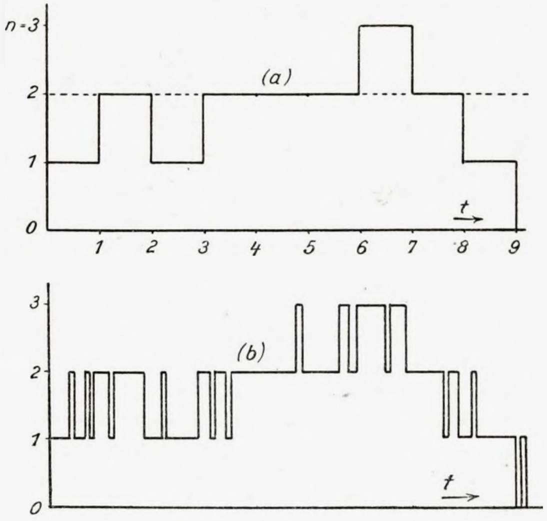


Fig. 1.

$$W(n)=\frac{\Sigma k N_k}{\Sigma k(N_k+M_k)} \qquad (19)$$

$$W_n(0)=\frac{N_2+2N_3+3N_4+\cdots}{N_1+2N_2+3N_3+\cdots}=1-\frac{\Sigma N_k}{\Sigma k N_k} \qquad (20)$$

Nun wollen wir als durchschnittliche Dauer T_n des n-Zustandes den Durchschnittswert der Zeiten bezeichnen, während welcher der n-Zustand andauert:

$$T_n=\tau\frac{\Sigma k N_k}{\Sigma N_k} \qquad (21)$$

und als durchschnittliche Wiederkehrzeit die Zeitdauer, welche durchschnittlich vom Aufhören des n-Zustandes bis zu dessen nächstem Wiedereintritt verfließt:

$$\Theta_n=\tau\frac{\Sigma k M_k}{\Sigma M_k}, \qquad (22)$$

wobei τ die Dauer eines Intervalles bedeutet.

Da nun in langen Zeiträumen, welche hier vorausgesetzt werden, jede Zahl ebenso häufig erscheinen wie verschwinden muß, gilt offenbar: $\Sigma N_k=\Sigma M_k$, und hiermit erhält man aus (20) für die durchschnittliche Dauer des n-Zustandes:

$$T_n=\frac{\tau}{1-W_n(0)} \qquad (23)$$

und mit Hilfe von (19) für die durchschnittliche Wiederkehrzeit:

$$\Theta_n=\frac{\tau}{1-W_n(0)}\frac{1-W(n)}{W(n)}. \qquad (24)$$

Eine Prüfung dieser Beziehungen an der Svedbergschen Zahlenreihe gibt folgende Resultate[1]) (Zeitdauern als Bruchteile von Intervallängen τ ausgedrückt):

1) Hierin sind einige Versehen der ursprünglich gegebenen Tabelle richtiggestellt.

n	T_n gef.	T_n ber.	Θ_n gef.	Θ_n ber.
0	1,67	1,47	6,08	5,54
1	1,50	1,55	3,13	3,16
2	1,37	1,38	4,11	4,05
3	1,25	1,23	7,85	8,07
4	1,23	1,12	18,6	20,9

Die Übereinstimmung ist im allgemeinen befriedigend, insbesondere da zufällige Fehler hier bei den größeren Zahlen einen erheblichen Einfluß ausüben, und da auch die Tatsache, daß nur eine begrenzte Zahlenreihe zur Verfügung steht, eine systematische, die gefundenen Θ vermindernde Fehlerquelle bildet.

An die Formel (24) lassen sich nun weitere interessante Folgerungen knüpfen. Handelt es sich um größere Zahlen n, so ist sowohl $W(n)$ wie auch $W_n(0)$ sehr klein, und es gilt angenähert:

$$\Theta_n = \frac{\tau}{W(n)} = \tau \frac{e^\nu n!}{\nu^n}. \qquad (25)$$

Ein Zahlenbeispiel möge zeigen, wie außerordentlich rasch diese Größe anwächst, falls n zunimmt. Für die größte von Svedberg einmal beobachtete Zahl 7 würde eine Wiederkehrzeit von 1105 Intervallängen = 27 Minuten folgen, während beispielsweise für die Zahl $n = 17$ die Zeit $\Theta = 10^{13}\tau = 500{,}000$ Jahre beträgt. Wäre also Svedberg von einem solchen — auf irgendeine Weise künstlich hergestellten — Konzentrationsverhältnis als Anfangszustand ausgegangen, so hätte er gewiß nie die automatische Wiederkehr desselben beobachten können.

7. Umkehr der Diffusion bei kontinuierlicher Beobachtung.

Nun erfordert ein Umstand noch eine weitere Untersuchung. Unsere Formeln gelten nämlich nur unter Voraussetzung einer intermittierenden Beobachtung in gleich langen Zeitintervallen. Wie wäre die ganze Schlußweise abzuändern, wenn es sich uns um eine kontinuierliche Beobachtung handeln würde?

Der nahe liegende Gedanke, in unseren Formeln (23, 24) zur Grenze $\lim \tau = 0$ überzugehen, scheint auf den ersten Blick sowohl für die Dauer wie für die Wiederkehrzeit den Wert $\lim \Theta = \lim T = 0$ zu geben, da für genügend kurze Zeiten

$$\lim W_n(0) = 1 - (n+\nu)P \qquad (26)$$

gilt, und P gemäß (16) die Form annimmt:

$$\lim P = \frac{1}{\beta\sqrt{\pi}} = \frac{2}{h}\sqrt{\frac{D\tau}{\pi}}. \qquad (27)$$

Offenbar hängt dies damit zusammen, daß die Brownsche Bewegung im Sinne unserer Formel (5) in einer solchen Weise erfolgt, als ob ein unendlich verwickelter Zickzackweg mit unendlich großer Geschwindigkeit zurückgelegt würde. Der Grenzwert der mittleren Verschiebungsgeschwindigkeit $\frac{\sqrt{\overline{(x-x_0)^2}}}{t} = \sqrt{\frac{2D}{t}}$ konvergiert ja offenbar für $t = 0$ gegen ∞. Also würde jedesmal, wenn ein Teilchen die Grenzflächen des beobachteten Raumes durchstößt, eigentlich ein unendlich häufiges Hin- und Herschwanken der Teilchenzahl erfolgen, und die Kurve (*a*) Fig. (1) wäre eigentlich zu ersetzen durch eine Zickzacklinie von der Art, wie dies die Kurve (*b*) andeutet. Da die Anzahl der Zahlenwechsel unendlich groß wäre, dagegen die Zeitstrecke endlich, würde natürlich für Θ ein Durchschnittswert Null resultieren.

Hiermit stoßen wir aber gerade auf eine Lücke aller unserer bisherigen Betrachtungen. Die Brownsche Bewegungsformel (1) ist nämlich, ihrer Ableitung gemäß, nur für Zeiten gültig, welche erheblich länger sind als die mittlere Dauer der annähernd geradlinigen Bewegung der Teilchen. Diese Bedingung läßt sich dadurch präzisieren, daß der soeben berechnete Wert der Verschiebungsgeschwindigkeit endlich bleiben, und zwar der Größe der Molekulargeschwindigkeit C des Teilchens entsprechen muß[1]), also sind Zeiten vorausgesetzt:

$$t >> \frac{6D}{C^2} \qquad (28)$$

Ebenso verliert natürlich die übliche Diffusionstheorie ihre Geltung, falls es sich um Vorgänge handelt, welche in Zeiträumen von jener Größenordnung merklich variabel sind. Für wesentlich kürzere Zeiten sind im Gegenteil alle Teilchenbewegungen als ungefähr geradlinig und mit der Geschwindigkeit C erfolgend zu betrachten, welche sich aus der Masse des Teilchens M mittels der bekannten Relation berechnen läßt:

$$C = \sqrt{\frac{3HT}{NM}}. \qquad (29)$$

Dementsprechend ist die Größe P für sehr kurze Zeiten zu bestimmen, indem man den bekannten Ausdruck der Gastheorie heranzieht, welcher die Anzahl von Stößen angibt, die in der Zeit t von einem Gase, welches N Moleküle pro Volumeinheit enthält, gegen die Flächeneinheit einer Wand ausgeübt werden:

$$\frac{NC}{\sqrt{6\pi}} t.$$

1) Der Faktor $\sqrt{3}$ in der nachstehenden Formel rührt von der Zusammensetzung der drei Komponenten in XYZ her.

Da nun P die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein anfangs irgendwo in v befindliches Teilchen in der Zeit t über die Grenzfläche trete, ist es offenbar zahlenmäßig gleich der Anzahl Stöße, welche jenes durchschnittlich in der sehr kurzen Zeit t ausüben würde, also gilt, da $\mathsf{N} = \frac{1}{v}$ ist, mit Rücksicht auf die Größe der Grenzfläche F:

$$\lim_{t=0} P = \frac{F}{v} \frac{Ct}{\sqrt{6\pi}}.$$

Wird nun dieser Ausdruck in unsere Formel (24, 26) eingesetzt, so erhält man sowohl für die durchschnittliche Dauer, wie auch für die Wiederkehrzeit, auch bei kontinuierlicher Beobachtung endliche Grenzwerte:

$$T = \frac{v}{F} \frac{\sqrt{6\pi}}{C(n+\nu)}; \qquad \Theta = T \frac{1 - W(n)}{W(n)}. \tag{30}$$

Darnach berechnet man die Wiederkehrzeit der Zahl 17 bei kontinuierlicher Beobachtung zu $\Theta = 161$ Tagen; dabei wäre aber die durchschnittliche Dauer einer solchen Wiederkehr nur $T = 9 \cdot 10^{-7}$ Sek., also hätte ein experimentierender Physiker gewiß keine Gelegenheit, sich von der Reversibilität solcher Zustände zu überzeugen.

Noch viel auffälliger tritt die Grenze, welche die molekularen Schwankungserscheinungen von dem Bereich der scheinbaren Irreversibilität trennt, in dem Falle hervor, wenn die Teilchenzahlen n, ν genügend groß sind. Dann läßt sich die Größe $n!$ im Ausdrucke für $W(n)$ in der bekannten Weise approximieren, und man erhält für die Wiederkehrzeit einer gewissen Verdichtung $\delta = \frac{n-\nu}{\nu}$:

$$\Theta = \frac{v\pi}{FC} \sqrt{\frac{3}{\nu}}\, e^{\nu \frac{\delta^2}{2}} \tag{31}$$

Auf Grund dieser Formeln habe ich eine exakte Lösung eines schon öfters, u. a. auch von Boltzmann aufgeworfenen Problems zu geben versucht, welches ich bereits früher in etwas anderer, mehr approximativer Weise behandelt hatte[1]), betreffend die Möglichkeit einer automatischen Entmischung der Luft in ihre Bestandteile. Wenn man die in einer Kugelfläche vom Radius a enthaltene Luftmenge in Betracht zieht und die Zeit Θ berechnet, wann der Sauerstoff derselben eine um 1 Proz. höhere Konzentration annimmt, als die normale, so erhält man folgendes Bild:

$a =$	1	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$ cm
$\Theta =$	$10^{(10^{14})}$	10^{68}	10^{6}	1	10^{-11} Sek.

Für Volumina, welche mit bloßem Auge beobachtbar sind, resultieren also für eine Konzentrations-Schwankung $\delta = {}^1/_{100}$ derart kolossale Wiederkehrzeiten, daß man die Diffusion für praktisch irreversibel halten muß, während andererseits in den an der Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit stehenden Räumen die Konzentrationsschwankungen so groß sind und so rasch erfolgen, daß da von einer Irreversibilität keine Rede sein kann. Der Begriff der Diffusion in der üblichen Bedeutung des Wortes verliert da seine Anwendbarkeit — da doch niemand in der Svedbergschen Zahlenreihe eine Illustration der Diffusion erkennen würde, obwohl auch hier der durchschnittliche Betrag der Konzentrationsänderung von einem gegebenen Zustand aus vollständig in Übereinstimmung mit den Regeln derselben erfolgt.

Hiermit sind wir, wenigstens im Bereich dieser Erscheinungen, zu einer vollständigen Aufklärung der ehemals für unüberbrückbar angesehenen Widersprüche zwischen der auf den Irreversibilitätsbegriff gestützten Thermodynamik und der Molekularkinetik gelangt. Wir sehen, in welchen Punkten die klassische Diffusionstheorie durch die Theorie der Brownschen Bewegungen und der Konzentrations-Schwankungen zu ergänzen ist, und wie durch letztere die in der mikroskopischen Physik so auffallend hervortretenden Divergenzen zwischen dem — teilweise indeterministischen — Verhalten eines individuellen Systems und dem durchschnittlichen Verhalten einer Schar gleichartiger Systeme ins rechte Licht gesetzt werden.

8. Verallgemeinerungen.

Es wäre recht verlockend, diese Betrachtungen auch auf andere, als irreversibel geltende Erscheinungen zu verallgemeinern. Beispielsweise läßt sich die Formel für das Veränderlichkeitsquadrat (14) auch in der Form schreiben:

$$\overline{\Delta^2} = 2\varepsilon^2 P, \tag{32}$$

wenn man berücksichtigt, daß $\nu = \overline{\varepsilon^2}$ laut (8) gleich dem durchschnittlichen Schwankungsquadrate der Größe $(n-\nu)$ ist. Nun aber liegt es nahe, diese Überlegung auf die Wärmeleitung zu übertragen. Aus einem allgemeinen Theorem der statistischen Mechanik kann man (nach Gibbs, Einstein, De Haas-Lorentz u. a.) schließen, daß ein Körper von der Wärmekapazität c, der sich im Wärmegleichgewicht mit seiner Umgebung befindet, Energieschwankungen im durchschnittlichen Betrage von

1) a. a. O. (Vorträge ü. kinetische Theorie d. Mat. u. Elektr.)

$\overline{\varepsilon^2} = \frac{c H T^2}{N}$ erfährt. Für die Schwankungsgeschwindigkeit derselben dürfte somit obige Gleichung (32) gelten, wenn man einfach letzteren Ausdruck einführt und in (15) den Diffusionskoeffizienten D durch den Wärmeleitungskoeffizienten $\varkappa$ ersetzt[1]).

Ebenso könnte man ganz allgemein den Begriff der Wiederkehrzeit zur Definition der Gültigkeitsgrenzen des thermodynamischen Irreversibilitätsbegriffs benutzen, indem man sagt: Irreversibel / Reversibel erscheint ein Vorgang, wenn der Anfangszustand eine im Vergleich zur Beobachtungsdauer lange / kurze Wiederkehrzeit besitzt. Für praktische Rechnungen bringt dies natürlich keinen besonderen Nutzen, da man die Wiederkehrzeit nicht allgemein und einfach zu berechnen versteht, aber vielleicht ist auch die rein begriffliche Klarstellung dieser Verhältnisse von gewissem Wert.

II. Einfluß fester Wände, äußerer oder innerer Kräfte auf die Diffusion.

1. Langsamkeit der Diffusion in Kolloiden.

Nun wollen wir zur Besprechung ganz konkreter Probleme übergehen, nämlich der von verschiedenen Seiten unternommenen Versuche zur experimentellen Erforschung der Diffusion in kolloiden Lösungen, was uns auch Gelegenheit bieten wird, unsere Ausführungen über Äquivalenz der Brownschen Bewegungen und der Diffusionstheorie in einem wichtigen Punkte zu ergänzen, d. h. bezüglich der Grenzbedingungen an festen Wänden, sowie betreffs des Einflusses eines äußeren Kraftfeldes, nach Art des Schwerefeldes, oder innerer Molekularkräfte.

Von unserem Standpunkt aus sehen wir es als selbstverständlich an, daß Kolloide diffundieren, da ja ihre Teilchen Brownsche Bewegungen ausführen, aber wenn von Diffusion derselben geredet wird, meint man solche Erscheinungen, bei welchen nicht die einzelnen Teilchen verfolgt werden, sondern wo sich die diffusiven Konzentrationsänderungen im großen beobachten lassen. Nun wurde bekanntlich der Mangel einer ausgesprochenen Diffusionstendenz oder vielmehr die außerordentliche Langsamkeit der betreffenden Erscheinungen seit jeher als charakteristisches Merkmal der Kolloide angesehen, und es ist tatsächlich nicht leicht, an denselben diesbezüglich exakte Messungen auszuführen.

Die ersten Messungen an lyophoben Kolloiden sind wohl jene, welche Svedberg an sehr kleinkörnigen Goldlösungen ausgeführt hat[1]). Dabei wurde eine durch einen (1 Proz.) Zusatz von Harnstoff beschwerte Schicht der Goldlösung mit reinem Wasser überschichtet; dann wurde die allmähliche Ausgleichung der Konzentration mittels Messung des optischen Extinktionskoeffizienten in verschiedenen Schichten verfolgt; es ergab sich für einen Kornradius $a = 1{,}33 \cdot 10^{-7}$ cm ein Diffusionskoeffizient $D = 1{,}35 \cdot 10^{-6}$, was mit der theoretischen Formel (S. 564), welche $D = 1{,}31 \cdot 10^{-6}$ erfordert, ganz überraschend gut stimmt. Die Präzision derartiger Messungen dürfte aber nicht groß sein, da die Versuche gegen 5 Tage dauerten und unterdessen die Goldlösung bereits infolge Koagulation gewisse Veränderungen erlitt. Bei den 100—1000 mal langsamer diffundierenden submikroskopischen oder mikroskopischen Kolloidteilchen dürfte diese Methode kaum anwendbar sein; da müssen spezielle Methoden erdacht werden, und zwar gelingt dies dank dem Verhalten fester Wände gegenüber der Diffusion.

2. Versuche über adsorbierende Wände, Berechnung auf Grund der Brownschen Bewegung.

Die ersten Versuche, an grobkörnigen Kolloiden derartige Diffusion nachzuweisen, sind von L. Brillouin (1912) auf Anregung Perrins unternommen worden[2]), und dieselben scheinen mir, obwohl das Schlußresultat problematisch ist, umso interessanter, als sie eine gewisse Verwandtschaft mit unserer später darzulegenden Koagulationstheorie aufweisen. Der Grundgedanke ist sehr einfach und sinnreich: In rein wässeriger Gummiguttlösung haben die Gummigutt-Teilchen die Eigenschaft, von gläsernen

---

1) Jene Beziehung (32) gilt auch in dem später zu besprechenden Spezialfalle eines Systems, welches Molekularschwankungen unter Einfluß einer elastischen Kraft ausführt (daher vermutlich auch in andern dissipativen Systemen, soweit Zustände in der Nähe des Gleichgewichtszustandes betrachtet werden), falls P sinngemäß mit Hilfe der zu (13) analogen Gleichung definiert wird. Bezeichnen wir mit x den in Betracht kommenden Parameter, von der Gleichgewichtslage aus gerechnet, mit Δx den Bruchteil, um welchen er sich infolge der dissipativen Kräfte (unter Vernachlässigung der Schwankungen) im Zeitraum t gegen die Gleichgewichtslage hinnähern würde, so drückt somit die Formel $\frac{\overline{\Delta^2}}{\overline{\varepsilon^2}} = 2\frac{\Delta x}{x}$ einen sehr allgemeinen Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit und Größe der Schwankungen und thermodynamischen Größen aus.

1) Th. Svedberg, Die Existenz der Moleküle. Leipzig 1912, S. 78—83.

2) J. Perrin, La théorie du rayonnement etc., p. 212; L. Brillouin, Ann. chim. phys. 27, 412, 1912.

Gefäßwänden beim Anstoßen abzuprallen, wogegen Perrin bemerkte, daß sie in angesäuerter oder stark (über 95 Proz.) glyzerinhältiger Lösung an den Wänden kleben bleiben, sobald sie mit denselben in Berührung kommen[1]).

Wenn somit in glyzerinhältiger Lösung eine Glasplatte eingetaucht wird, so muß sich dieselbe im Laufe der Zeit mit einer wachsenden Anzahl Gummigutt-Körnchen bedecken, während die Verarmung der angrenzenden Flüssigkeitsschichten durch Diffusion ausgeglichen wird. Die Anzahl der in gewisser Zeit angeklebten Teilchen, welche sich dann durch Abzählen der mikrophotographischen Aufnahme unter dem Mikroskop bestimmen läßt, ermöglicht somit eine Ermittelung des Diffusionskoeffizienten, und zwar meint Brillouin, daß sich hierzu die Formel für das durchschnittliche Verschiebungsquadrat (5) benützen lasse, indem die eine Hälfte der Teilchen eine positive, die andere Hälfte eine negative Verschiebung erleide, somit in der Zeit t die Anzahl

$$M = \frac{\nu}{2}\sqrt{Dt} \tag{33}$$

Teilchen an der Gefäßwand kleben bleiben müßte (wenn ν die Anzahl der Teilchen pro cm³ bedeutet). Auf diese Weise erhielt Brillouin durch Auszählen von M und ν den Wert des Diffusionskoeffizienten

$$D = \frac{2M^2}{\nu^2 t},$$

was ihm durch Vergleich mit der Sutherland-Einsteinschen Formel

$$D = \frac{HT}{N}\,\frac{1}{6\pi\mu a} \tag{34}$$

die Bestimmung der Avogadro-Loschmidtschen Zahl zu $N = 69 \cdot 10^{22}$ ermöglichte.

Nun ist aber jene Berechnungsmethode offenbar mangelhaft[2]). Man hätte nicht $\sqrt{\overline{\Delta x^2}}$, sondern den Durchschnittswert der absoluten Verschiebung $\overline{|\Delta x|}$ zu benützen, und überdies, was das Wichtigste ist, kommt es ja gar nicht auf die Größe der im Zeitpunkt t erreichten Verschiebung an, sondern auch auf alle Verschiebungen in der Zwischenzeit. Es kommen auch solche Teilchen vor, welche zwar zu der Zeit t sich in der Anfangslage befinden, aber in der Zwischenzeit eine so große Elongation durchgemacht haben, daß sie mit der Wand in Berührung gekommen sind.

Befinden sich also anfänglich νdx Teilchen in der Entfernung $x \cdots\cdots x + dx$ von der Wand, so werden hiervon im Zeitraum t diejenigen an derselben haften bleiben, welche im freien Medium in jenem Zeitraum irgend einmal eine größere maximale Elongation als x erreicht hätten. Oder anders ausgedrückt: Bezeichnen wir mit $W(x)\,dt$ die Wahrscheinlichkeit, daß ein anfangs im Nullpunkt befindliches Teilchen die positive Verschiebung x zum ersten Male im Zeitraum $t \cdots t + dt$ erleide, so wird die durchschnittliche Gesamtzahl der Teilchen, welche aus einer in X unendlich ausgedehnten, anfänglich gleichmäßig konzentrierten Flüssigkeitssäule in jenem Zeitraum an die Flächeneinheit der Wand $x = 0$ stoßen, betragen:

$$N\,dt = \nu\,dt \int_0^\infty W(x)\,dx. \tag{35}$$

Es handelt sich also darum, die Wahrscheinlichkeit $W(x)$ zu ermitteln, daß ein Teilchen bis zu der Zeit t immer nur kleinere Elongationen als x aufweise und erst im darauffolgenden Intervalle dt die Verschiebung x (oder eine größere) erleide. Um den mikroskopischen Vorgängen Rechnung zu tragen, können wir gemäß dem, was früher über die Entstehung der Brownschen Bewegung gesagt war, uns jedes Teilchen in Zeitintervallen τ mit gleicher Wahrscheinlichkeit eine positive oder negative Verschiebung δ ausführend denken. So lassen sich nun die Wahrscheinlichkeiten a_{nm}, daß die positive Verschiebung um n-Einheiten zum ersten Male beim m ten „Wurf" auftrete, durch sukzessive Berechnung ermitteln, indem man z. B. für $n = 2$ das leicht verständliche Schema ansetzt:

$n =$		-5	-4	-3	-2	-1	0	$+1$	$+2$
$m = 0$							1		
1						$\frac{1}{2}$		$\frac{1}{2}$	
2					$\frac{1}{4}$		$\frac{2}{4}$		$\frac{1}{4}$
3				$\frac{1}{8}$		$\frac{3}{8}$		$\frac{2}{8}$	
4			$\frac{1}{16}$		$\frac{4}{16}$		$\frac{5}{16}$		$\frac{2}{16}$
5		$\frac{1}{32}$		$\frac{5}{32}$		$\frac{9}{32}$		$\frac{5}{32}$	
6	$\frac{1}{64}$		$\frac{6}{64}$		$\frac{14}{64}$		$\frac{14}{64}$		$\frac{5}{64}$

usw.

1) Solche Erscheinungen kommen bei Kolloiden wohl häufig vor; vermutlich werden Rauchteilchen (R. Lorenz u. W. Eitel, loc. cit.) immer nur adsorbiert, was die Instabilität gasförmiger Kolloide erklären würde. Derartige Adsorptionsvorgänge, ebenso wie die im dritten Vortrag zu behandelnde Koagulation, tragen natürlich einen (scheinbar) irreversibeln Charakter zur Schau, in dem Sinne wie dies vorher erörtert wurde.

2) Vgl. M. v. Smoluchowski, Wien. Ber. 124, 263, 1915.

Berechnet man nun die fettgedruckten Brüche für sukzessive m- und n-Werte, so erhält man für die in Rede stehenden Wahrscheinlichkeiten a_{nm} das Schema:

n	1	2	3	4	5	6	7
$m=1$	$\frac{1}{2}$						
2		$\frac{1}{4}$					
3	$\frac{1}{8}$		$\frac{1}{8}$				
4		$\frac{2}{16}$		$\frac{1}{16}$			
5	$\frac{2}{32}$		$\frac{3}{32}$		$\frac{1}{32}$		
6		$\frac{5}{64}$		$\frac{4}{64}$		$\frac{1}{64}$	
7	$\frac{5}{128}$		$\frac{9}{128}$		$\frac{5}{128}$		$\frac{1}{128}$

Das allgemeine Bildungsgesetz dieser Koeffizienten a_{nm} ergibt sich leicht, wenn man bemerkt, daß sie zu den betreffenden Binomialkoeffizienten in einfacher Beziehung stehen. Es gilt nämlich:

$$a_{nm} = \frac{n}{2^m m} \binom{m}{\frac{m-n}{2}} \tag{36}$$

und dieser Ausdruck läßt sich für große n, m in derselben Art approximieren, wie das bei Ableitung der Brownschen Bewegung geschah; es ist a_{nm} gleich Null, falls $(m-n)$ ungeradzahlig ist, und gleich

$$\lim a_{nm} = \sqrt{\frac{2}{\pi m}} \frac{n}{m} e^{-\frac{n^2}{2m}},$$

falls $(m-n)$ gerade ist; wird also

$$n = \frac{x}{\delta}, \quad m = \frac{t}{\tau}, \quad D = \frac{\delta^2}{2\tau},$$

gesetzt, so erhält man durch den Grenzübergang für die gesuchte Wahrscheinlichkeit:

$$W(x)\,dt = \lim a_{nm} \frac{dt}{2\tau} = \frac{x e^{-\frac{x^2}{4Dt}}}{2\sqrt{\pi D t^3}}\,dt. \tag{37}$$

Nach dieser Formel hätte man also die Wahrscheinlichkeit zu berechnen, daß ein vom Nullpunkt ausgehendes Teilchen infolge seiner Molekularbewegung zum erstenmal im Zeitraum $t \cdots t+dt$ die Abszisse x überschreite, und eine ähnliche, nur durch Berücksichtigung der superponierten Schwerkraftbewegung verallgemeinerte Formel ist bei der exakten Berechnung der bekannten Ehrenhaft-Millikanschen Versuche über Elektronenladung anzuwenden[1]).

Zu unserer Aufgabe zurückkehrend, sehen wir also, daß die Anzahl der im Zeitraum $t \cdots t+dt$ an der Wand anklebenden Teilchen gegeben ist durch:

$$N\,dt = \frac{\nu\,dt}{2\sqrt{\pi D t^3}} \int_0^\infty x e^{-\frac{x^2}{4Dt}}\,dx = \nu \sqrt{\frac{D}{\pi t}}\,dt \tag{38}$$

und die Gesamtzahl der bis zum Zeitpunkt t daran haften gebliebenen ist:

$$M = \nu \int_0^t \sqrt{\frac{D}{\pi t}}\,dt = \frac{2\nu\sqrt{Dt}}{\sqrt{\pi}} \tag{39}$$

was also ein im Verhältnis $2\sqrt{\frac{2}{\pi}}$ größeres Resultat gibt als Brillouins Berechnung (33). Aus den Versuchen dieses Forschers würde also für D ein im Verhältnis $\frac{\pi}{8}$ zu kleiner Wert von D folgen und dementsprechend ein vollständig falscher Wert für die Loschmidtsche Zahl ($N = 176 \cdot 10^{22}$). Das zeigt, daß jene Methode noch an einem prinzipiellen Fehler leiden muß.

Die Aufklärung dieses Widerspruchs scheint mir recht einfach. Es zeigt sich eben, daß die Voraussetzung, daß ein jedes an die Wand stoßende Teilchen an derselben sofort haften bleibe, bei jenen Versuchen nicht zutreffend war. Experimentell läßt sie sich ja direkt nicht beweisen, da es nicht möglich ist zu konstatieren, ob die Teilchen wirklich schon beim ersten Anstoß an der Wand haften bleiben, oder ob sie durchschnittlich mehrere Male anstoßen müssen, bevor ein Festhaften erfolgt.

Falls letzteres der Fall ist, erklärt sich die Verminderung der beobachteten Zahl der anhaftenden Teilchen ohne weiteres. Der physikalische Grund des Haftenbleibens dürfte, aus elektrosmotischen Erscheinungen zu schließen, darin liegen, daß die elektrische Doppelschicht an der Oberfläche der Wand und der Teilchen, welche sonst sozusagen wie ein elastisches Polster wirkt, infolge des Glyzerin- oder Elektrolytzusatzes verschwindet, so daß die kapillaren Anziehungskräfte zur Wirkung kommen (oder vielleicht sogar spezielle Anziehungskräfte entstehen). Es wäre also wohl zu erwarten, daß ein sofortiges Haftenbleiben erfolgt, falls die Wand vollständig entladen ist, wie dies bei starkem Elektrolytzusatz stattfindet; ob dies aber

1) H. Fletcher, Phys. Rev. **33**, 81, 1911; E. Schrödinger, diese Zeitschr. **16**, 289, 1915; M. v. Smoluchowski, ibidem S. 321, 1915.

bei jenen Versuchen der Fall war, ist ganz unbekannt[1]).

So sinnreich also auch jene Methode ist, scheint sie praktisch zur Gewinnung zuverlässiger Resultate nicht geeignet zu sein.

1) Auch kann unsere Rechnung nur dann Gültigkeit beanspruchen, falls die Anzahl der anklebenden Teilchen so gering ist, daß sie sich gegenseitig nicht behindern. Übrigens wäre, genau genommen, auch die scheinbare Vermehrung des Zähigkeitswiderstandes in unmittelbarer Nähe der Wand als Korrektur bei der Rechnung einzuführen.

(Schluß folgt.)

BESPRECHUNGEN.

A. Miethe, B. Seegert, F. Weidert, Die totale Sonnenfinsternis vom 21. August 1914, beobachtet in Sandnessjöen auf Alsten (Norwegen). Gemeinsame Expedition der Königlich Technischen Hochschule Berlin und der Optischen Anstalt C. P. Goerz A.-G. Friedenau. 4⁰. X und 93 S. mit einem Geländeplan, 63 Abbildungen und 10 Tafeln. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn. 1916. Geb. M. 12.—.

Die Beobachtungen der Sonnenfinsternis am 21. August 1914, deren Totalitätszone sich über Norwegen, Schweden, durch Rußland über Riga, Kiew, die Krim bis Trapezunt erstreckte, sind zum größten Teile durch ungünstiges Wetter oder durch den Ausbruch des Krieges vereitelt worden. Da die klimatischen Verhältnisse in Südrußland die meiste Aussicht auf gutes Wetter zu gewähren schienen, hatte die Mehrzahl der von den verschiedenen Ländern ausgesandten Expeditionen dort ihre Beobachtungsorte gewählt. Auch eine große Anzahl deutscher Astronomen war ja mit vielen wertvollen Instrumenten Ende Juli 1914 dorthin gereist — ein deutlicher Beweis, wie unsinnig die Behauptung ist, daß der Krieg von deutscher Seite vorbereitet und veranlaßt worden sei. Da es sehr erwünscht war, daß wenigstens eine der Expeditionen auch eine andere, möglichst weit entfernte Stelle der Totalitätszone besetzte, wählten die Berliner Beobachter nach reiflicher Überlegung einen Ort auf der norwegischen Insel Alsten, um dort ihre Instrumente aufzubauen. Und das war ihr Glück; sie konnten sich nicht nur am Tage der Finsternis sehr guten Wetters erfreuen, sondern wurden auch nach dem Kriegsausbruche durch die Gastfreundschaft der norwegischen Regierung weitgehend unterstützt. Allerdings mußte eine letzte Sendung von Instrumenten wegen der Gefahr des Seetransportes in Deutschland zurückbleiben, auch kehrten die dienstpflichtigen Mitglieder, um nicht von der Heimat abgeschnitten zu werden, alsbald zurück, so daß aus Mangel an Beobachtern und Instrumenten leider nur ein Teil des groß angelegten und gut vorbereiteten Beobachtungsprogramms zur Ausführung gelangen konnte. Prof. A. Miethe berichtet eingehend über den Beobachtungsplan, die Vorbereitungen, die Reise und den Verlauf der Finsternisbeobachtungen. Dr. Seegert beschreibt die zur Aufnahme der Zeitsignale von Norddeich und Eiffelturm errichtete drahtlose Empfangsstation, die sogar nach Beginn des Kriegszustandes unter Überwachung eines norwegischen Beamten weiter benutzt werden durfte, die trigonometrische Bestimmung der Lage des Beobachtungsortes, die Kontaktbeobachtungen und die mit einer Thermosäule ausgeführten Messungen der Sonnenstrahlung. In der Hauptsache ist aber die vorliegende Veröffentlichung der genauen Beschreibung aller Beobachtungswerkzeuge gewidmet, die von dem Mitgliede der Firma Goerz Dr. F. Weidert geliefert wurde. Es werden der Reihe nach besprochen: Die von Professor Miethe nur durch Änderung des Spiegelabstandes aus dem Cassegrain-Reflektor der Technischen Hochschule hergestellte horizontale Kamera von nahe 20 m Brennweite; eine horizontal gelegte photographische Kamera mit dreilinsigem Anastigmaten von 11 cm Öffnung und 345 cm Brennweite nebst exakt arbeitender Wechselkassette und Cölostaten mit 30 cm großem Planspiegel; ein parallaktisch aufgestellter Astrograph mit ähnlichem Objektiv von 20 cm Öffnung und 100 cm Brennweite; ein mit zwei ebensolchen Objektiven von 12 : 60 cm ausgerüsteter parallaktischer Astrograph; ein zur Aufnahme des Flahspektrums bestimmter Spektrograph mit zwei Objektivprismen aus Quarz und einem Quarzobjektiv von 8 : 100 cm, ebenfalls parallaktisch aufgestellt; zur Aufnahme des äußeren Koronaspektrums ein besonders lichtstarker Spaltspektrograph, mit einem oder zwei Flintglasprismen benutzbar, das Kameraobjektiv von dem seltenen Öffnungsverhältnis 6 : 12 cm, das Refraktorobjektiv 15 : 75 cm; um das Rohr dieses ebenfalls parallaktischen Instruments in einer runden Trommel montiert vier gleiche Objektive 10 : 36 cm zu photometrischen Aufnahmen der Korona in bestimmten durch Strahlenfilter begrenzten Farbengebieten; eine Kamera, mit der die Erscheinung der total verfinsterten Sonne nach dem Mietheschen Dreifarbenverfahren aufgenommen werden sollte und endlich ein neuartiges photographisches Spiegelteleskop, bei welchem der Spiegel — ähnlich wie beim Schupmannschen Medial — durch ein auf der Rückseite versilbertes zweilinsiges Objektiv gebildet wird. Dieser „aplanatische Linsenspiegel“ ist in allen Fällen, wo es nicht, wie z. B. bei Nebelaufnahmen, auf die Nutzbarmachung des ultravioletten Lichtes ankommt, wegen seines selbst bei dem großen Öffnungsverhältnis 1 : 3 noch etwas über 3⁰ umfassenden, gut korrigierten Gesichtsfeldes sehr beachtenswert. Die vielfach ganz neuen optischen Konstruktionen wurden nicht nur durch Rechnung auf ihre Fehler geprüft, sondern auch nach ihrer Fertigstellung empirisch durch Anwendung der Blendenmethode untersucht und, wenn sich merkliche Fehler ergaben, durch Retuschierung verbessert. Die mitgeteilten Fehlerkurven lassen deutlich erkennen, von wie gutem Erfolge das Bestreben der Firma Goerz, diese eigenartigen astrophysikalischen Hilfsmittel in erstklassiger Form herzustellen, gekrönt war.

Beschlossen wird der lesenswerte Band durch eine Reihe von Aufnahmen der total verfinsterten Sonne, welche die Protuberanzen, die innere und die äußere Korona schön zeigen.

J. Hartmann.